



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 57 542 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 57 542.0
㉔ Anmeldetag: 23. 12. 97
㉕ Offenlegungstag: 24. 6. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 D 5/24
C 09 D 165/00
C 09 D 125/18
G 02 F 1/1343
H 01 B 1/20
H 05 B 33/28
// C09D 7/02,7/12,
17/00

DE 197 57 542 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Jonas, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem., 52066 Aachen,
DE; Guntermann, Udo, 47800 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Siebdruckpaste zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Siebdruckpaste mit einer Viskosität von 1 bis 200 dPas, enthaltend eine Lösung oder Dispersion eines leitfähigen Polymers sowie gegebenenfalls Bindemittel, Verdicker und Füllstoffe und deren Verwendung zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen.

DE 197 57 542 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Siebdruckpaste zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen.

Elektrisch leitfähige organische Polymere zur Herstellung leitfähiger Beschichtungen sind prinzipiell bekannt. In der EP-A 440 957 sind z. B. spezielle Polythiophenderivate zur Herstellung antistatischer Beschichtungen beschrieben. EP-A 686 662 lehrt die Kombination aus diesen Polythiophenderivaten und speziellen hydroxylsubstituierten Additiven zur Herstellung gut leitfähiger transparenter Elektroden für Displayanwendungen, z. B. Elektrolumineszenzanzeigen. Die dort beschriebenen leitfähigen Schichten werden im allgemeinen vollflächig aufgebracht z. B. durch Gießen. Für viele Anwendungen ist es aber erforderlich, strukturierte Elektroden aus den leitfähigen Polythiophenderivaten aufzubringen. Ein in der Technik vielfach eingesetztes Verfahren zur Herstellung von strukturierten Schichten ist der Siebdruck. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß die in EP-A 440 957 beschriebenen Beschichtungslösungen nicht zum Aufbringen durch Siebdruck geeignet sind, da die Viskosität der Polythiophenlösungen zu niedrig ist.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, für den Siebdruck geeignete Druckpasten auf Basis leitfähiger Polymere herzustellen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zusatz von Additiven bzw. Einsatz geeigneter Verfahren bei der Herstellung der leitfähigen Polymere die Viskosität der Lösungen soweit erhöht werden kann, daß die Lösungen durch Siebdruck verarbeitet werden können, ohne daß die Leitfähigkeit der fertigen Beschichtungen nennenswert beeinträchtigt wird.

Gegenstand der Erfindung sind Siebdruckpasten mit einer Viskosität von 1 bis 200 dPas, enthaltend eine Lösung oder Dispersion eines leitfähigen Polymers sowie ggfs. Bindemittel, Verdicker und Füllstoffe.

Als leitfähige Polymere sind Polythiophene, ggfs. substituierte Polypyrrole (z. B. Conquest® der DSM N.V.) oder Polyaniline (z. B. Versicon® der Fa. Ormecon) geeignet. Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Siebdruckpasten Polythiophene eingesetzt, insbesondere 3,4-Polyethylenedioxythiophen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Siebdruckpasten 3,4-Polyethylenedioxythiophen-Kationen und Polystyrolsulfonat-Anionen, wobei deren Gehalt in den erfindungsgemäßen Siebdruckpasten besonders bevorzugt größer gleich 2 Gew.-% ist. Diese Lösungen können beispielsweise durch Einengen (bevorzugt unter vermindertem Druck) einer handelsüblichen, 1,3 Gew.-% 3,4-Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulfat enthaltenden Lösung hergestellt werden. Dies ist überraschend, da es sich gezeigt hat, daß die direkte Herstellung der Lösungen mit Feststoffgehalt größer 2 Gew.-% nicht möglich ist, ohne daß es zu einer Vergelung der Lösung und Bildung fester Partikel kommt.

Zur Herstellung der Siebdruckpasten geeignete Lösungsmittel sind Wasser; mit Wasser mindestens teilweise mischbare Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolacetat, Glykolbutyrat, Methoxypropylacetat; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diacetonalkohol; Amide wie N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methyl-caprolactam.

Die Viskosität der Siebdruckpasten wird auf Werte von 1 bis 200 dPas, bevorzugt 10 bis 100 dPas eingestellt.

Zur Einstellung der Viskosität können den Lösungen bzw. Dispersionen der leitfähigen Polymere Verdickungsmittel und/oder Bindemittel zugesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel bzw. Bindemittel sind z. B. Carrageenane, Verdicker auf Polyurethanbasis (z. B. Borchigel L 75 der Fa. Borchers), Polysaccharide, Polyacrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxide, Agar Agar, Trabant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Guar Mehl, Johannesbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose u. a. Celluloseether, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyurethane, Polyvinylacetate, Polystyrol, Polycarbonat, Polyester, Polyvinylalkohol, Polyamide. Die Verdicker bzw. Bindemittel auf Basis organischer Monomere können als Homopolymere oder auch als Copolymere verwendet werden. Sie kommen als wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare bzw. emulgierbare Polymere zum Einsatz. Zur Verbesserung der Wasserverträglichkeit hat es sich bewährt, partiell sulfonierte Polymere zu verwenden.

Die Verdickungsmittel und oder Bindemittel werden in einer Menge von 0 bis 10000%, bevorzugt 50 bis 1000%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösungen an leitfähigem Polymer, zugegeben.

Geeignete Additive zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Beschichtung sind z. B. Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Saccharose, Fructose, wie sie in der EP-A 686 662 beschrieben sind.

Den Siebdruckpasten können auch Füllstoffe zur Erzielung der gewünschten Rheologie zugesetzt werden. Geeignete Füllstoffe sind Metalloxide wie Titandioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid; elektrisch leitfähige Metalloxide wie Indiumzinnoxid, Antimonzinnoxid; Metalle wie Silber, Kupfer, Gold, Palladium, Platin; Siliciumdioxid, Silikate, Kieselsäuren, Polykieselsäuren, Zeolithe, Erdalkalicarbonate wie Calciumcarbonat, Schichtsilikate und Tonminerale wie Montmorillonite oder Bentonite.

Sollen transparente Beschichtungen hergestellt werden, so muß der Durchmesser der Teilchen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen; bevorzugt beträgt er 5 bis 400 nm. Zur Herstellung opaker Schichten kann die Teilchengröße auch darüber liegen; er beträgt dann vorzugsweise 0,4 bis 20 µm.

Im Falle des Zusatzes der leitfähigen Metalloxide können synergistische Effekte zum Tragen kommen, d. h. die Leitfähigkeit der Beschichtungen aus der Kombination aus leitfähigem Metalloxid und leitfähigem Polymer ist höher als die Leitfähigkeit einer Beschichtung der Einzelkomponenten.

Bezogen auf den Feststoffgehalt der Siebdruckpaste an leitfähigem Polymer werden der Siebdruckpaste 0 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 200 Gew.-% Füllstoff zugesetzt.

Weiterhin können den Siebdruckpasten Vernetzer zugesetzt werden wie Epoxysilane (z. B. 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan), Silanhydrolysate (z. B. Hydrolysate des Tetraethoxysilans) oder Di- bzw. Oligoisocyanate, ggfs. in verkappter Form.

Weiterhin können die Siebdruckpasten zur Herstellung gefärbter Elektroden durch Zugabe von organischen oder anorganischen löslichen Farbstoffen bzw. Farbstoffpigmenten eingefärbt werden.

Weiterhin können den Siebdruckpasten zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens der Pasten und der Oberflächeneigenschaften der gedruckten Elektroden Verlaufsmittel und oder Tenside und/oder Antischaummittel zugesetzt werden.

Die Herstellung der Siebdruckpaste kann durch einfaches Mischen der leitfähigen Polythiophenlösung bzw. Dispersion mit den anderen Bestandteilen wie Füllstoffen, Bindemitteln, Verdickern und/oder Vernetzern erfolgen. Bei Einarbeitung fester Füllstoffe hat sich die Mischung mittels Dispergieraggregaten z. B. Kugelmøhlen, Dissolvern be-

währt.

Die Schichtdicke beträgt 10 nm bis 500 µm, bevorzugt 50 nm bis 10 µm. In Abhängigkeit von der Schichtdicke weisen die gedruckten Beschichtungen Oberflächenwiderstände von 1 bis $10^8 \Omega/\square$, bevorzugt 50 bis $10000 \Omega/\square$ auf.

Die erfindungsgemäßen Siebdruckpasten können auf handelsüblichen Siebdruckmaschinen mit Polyester oder Metallsiebbespannungen verarbeitet werden. Die Verarbeitung mit Rotationssiebdruck oder Tampondruck ist ebenfalls möglich.

Nach dem Drucken werden die Beschichtungen getrocknet. Geeignete Trocknungstemperaturen liegen zwischen 0°C und 250°C. Bevorzugt wird bei erhöhter Temperatur getrocknet. Die Trocknungszeit liegt zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden, bevorzugt beträgt sie 10 Sekunden bis 15 Minuten.

Die Siebdruckpasten werden bevorzugt zur Herstellung transparenter Elektroden für Elektrolumineszenzanzeigen auf Basis anorganischer Luminophore wie Zinksulfid oder organischer Luminophore wie Polyparaphenylenvinylderivate verwendet. Weiterhin können die Siebdruckpasten zur Herstellung von Elektroden für Liquid Crystal Displays oder Thin Film Transistor (TFT) angesteuerte LCD's oder als Basis zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen z. B. in der Leiterplattenindustrie verwendet werden.

Beispiele

Beispiel 1

Eine handelsübliche 3,4-Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulfonatlösung (Baytron® P, Bayer AG) mit einem Feststoffgehalt von 1,3 Gew.-% wird am Rotationsverdampfer bei 45°C und 20 mbar auf einen Feststoffgehalt von 3,0 Gew.-% eingeeengt. 225 g dieser Lösung werden nach Zugabe von 25 g N-Methylpyrrolidon und 7,5 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan 10 Minuten mit einem Dissolver bei 8000 U/min gerührt. Die erhaltene Siebdruckpaste hat eine Viskosität von 8 dPas. Die Paste wird unter Verwendung eines Siebes aus Polyestergewebe mit 77 Fäden pro cm (Estal® mono der Fa. Sefar) zu einer Beschichtung von $5 \cdot 5 \text{ cm}^2$ verdruckt und 5 Minuten bei 130°C getrocknet. Die Beschichtung ist transparent und weist einen Oberflächenwiderstand von $1100 \Omega/\square$, gemessen nach Din IEC 93, auf.

Beispiel 2

Eine handelsübliche 3,4-Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulfatlösung (Baytron® P, Bayer AG) mit einem Feststoffgehalt von 1,3 Gew.-% wird am Rotationsverdampfer bei 45°C und 20 mbar auf einen Feststoffgehalt von 3,0 Gew.-% eingeeengt. 225 g dieser Lösung werden nach Zugabe von 25 g N-Methylpyrrolidon, 7,5 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 2,6 g Na Polyacrylat (Mirox® TBN der Fa. Stockhausen) und 51,5 g Methoxypropylacetat 10 Minuten mit einem Dissolver bei 8000 U/min gerührt. Die erhaltene Siebdruckpaste hat eine Viskosität von 30 dPas. Die Paste wird unter Verwendung eines Siebes aus Polyestergewebe mit 77 Fäden pro cm (Estal® mono der Fa. Sefar) zu einer Beschichtung von $5 \cdot 5 \text{ cm}^2$ verdruckt und 5 Minuten bei 130°C getrocknet. Die Beschichtung ist transparent und weist einen Oberflächenwiderstand von $1000 \Omega/\square$, gemessen nach DIN IEC 93, auf.

Patentansprüche

1. Siebdruckpaste mit einer Viskosität von 1 bis 200

dPas, enthaltend eine Lösung oder Dispersion eines leitfähigen Polymers sowie ggfs. Bindemittel, Verdicker und Füllstoffe.

2. Siebdruckpaste nach Anspruch 1, die als leitfähiges Polymer 3,4-Polyethylenedioxythiophen enthält.

3. Siebdruckpaste nach Anspruch 2, die 3,4-Polyethylenedioxythiophen-Kationen und Polystyrolsulfonat-Anionen enthält.

4. Siebdruckpaste nach Anspruch 3 deren Gehalt an 3,4-Polyethylenedioxythiophen/ Polystyrolsulfonat > 2 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung der Siebdruckpasten gemäß Anspruch 4, bei dem eine Lösung bzw. Dispersion mit einem Gehalt < 2 Gew.-% 3,4-Polyethylenedioxythiophen/Polystyrolsulfonat durch Entfernen des Lösungsmittels auf einen Feststoffgehalt > 2 Gew.-% eingeeengt wird und ggfs. anschließend Bindemittel und/oder Verdicker und/oder Füllstoffe zugesetzt werden.

6. Verwendung der Siebdruckpaste nach Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Beschichtungen.

7. Verwendung der Siebdruckpaste nach Anspruch 1 zur Herstellung von transparenten, ggfs. gefärbten Elektroden für organische oder anorganische Elektrolumineszenzanzeigen und Liquid Crystal Displays.

- Leerseite -